

PAT-NO: JP358126673A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58126673 A

TITLE: FUEL ELECTRODE FOR LIQUID FUEL CELL

PUBN-DATE: July 28, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HORIBA, TATSUO

IWAMOTO, KAZUO

KAWANA, HIDEJIRO

FUJITA, KAZUNORI

TAMURA, KOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57007668

APPL-DATE: January 22, 1982

INT-CL (IPC): H01M004/86

US-CL-CURRENT: 429/43

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a fuel electrode for a liquid fuel cell which is used in both acidic and alkaline types, easy to produce, and has high performance.

CONSTITUTION: In a liquid immersion type electrode such as a fuel electrode for liquid fuel cell which uses as a fuel a liquid such as hydrazine, methanol, formalin, or formic acid, catalyst powder or catalyst carrying powder is applied on an electrode substrate with a fluorine-contained resin binder such

as polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer. When the binder content is specified to 6~18wt% of dried coating material weight, a three phase interface on which gaseous reacting mass is in contact with an electrolyte on a solid of electrode catalyst is steadily formed. In the figure, 1 shows an anolyte chamber frame which also functions as current collecting plate of fuel electrode, 2 is a fuel electrode, 3 is a separator of cation exchange membrane, 4 shows an air electrode which is formed in the same way as the fuel electrode.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—126673

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H

⑯ 公開 昭和58年(1983) 7月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 液体燃料電池用燃料電極

⑰ 特 願 昭57—7668

⑱ 出 願 昭57(1982) 1月22日

⑲ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式

⑲ 発 明 者 藤田一紀

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 液体燃料電池用燃料電極

特許請求の範囲

1. ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂を結着剤に用いて、触媒粉末もしくは触媒担持粉末を電極基体上に塗布してなる液体燃料電池用燃料電極において、上記結着剤が塗布物質乾燥重量中の6～18重量%を占めることを特徴とする液体燃料電池用燃料電極。

発明の詳細な説明

本発明は燃料電池に係り、とりわけヒドラジン、メタノール、ホルマリン、ギ酸などの液体を燃料とする液体燃料電池の燃料電極のような液浸漬型電極に関する。

従来、ヒドラジン、メタノール、ホルマリン、ギ酸などの液体を燃料とする液体燃料電池において、最もよく研究されて来たのは、アルカリ性溶液を用いるヒドラジン燃料電池である。この電池の燃料電極は、一般にはニッケル多孔板をパラジ

ウム、白金などの触媒金属化合物の水溶液中に浸漬してイオン交換により触媒担持して得られる。この方法の長所は簡便であるということである。しかし、イオン交換ということは、いわば一種の腐食によつて触媒を析出させていることであり、触媒の剥落により電極性能の長時間安定性にやや問題がある。また、ニッケルは硫酸、リン酸などの酸には容易に腐食されるので、酸性電解液型液体燃料電池には適用できないというの大きな欠点である。一方、メタノール、ホルマリン、ギ酸などを燃料とする酸性電解液型燃料電池では、タンタル、ニオブなどの耐酸性の大きな金属の金網上に電着によつて触媒を析出させる方法によつて燃料電極を作製している。この方法の長所は触媒活性が高いことである。しかし、電着物の強度に問題があり、電極性能の経時劣化が大きい。また電極を大型化するときには、電着によつて均一に触媒を電着析出させるのも技術的に困難が大きい。

液体燃料電池の燃料電極は負極であり、それに対する正極は空気極である。この電極は空気中の

酸素が電解液と接して反応する場を与えるためのものであり、一般にガス電極と呼ばれるものである。ガス電極は水素-酸素燃料電池などの燃料電池にも使用されており、燃料電池一般に広く使用されている。その電極は上記したようにガス状の反応物質が電極触媒という固体物質上で電解液と接する場である三相界面を提供するためのものである。この反応の場が数多く、かく安定に存在する程、この電極はすぐれた性能のガス電極となる。そのために、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどの撥水性の大きな合成樹脂を触媒物質と混合したものによつて電極を構成し、三相界面を安定に形成させることが一般に行われている。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を改良し、酸性電解液型にもアルカリ性電解液型も利用でき、かつ高性能で製作容易な液体燃料電池用燃料電極を提供するにある。

本発明の要点は、上記従来技術のうちの液体燃料の燃料電極における問題点を解決するために、上記ガス電極の従来技術を応用したことにある。

各種撥水性樹脂の中でも、とりわけ撥水性が大きく、かつ化学的安定性の大きなフッ素樹脂が好ましい。撥水性の大きなものの方が好ましいのは、液体燃料の反応によつて生じるガスが燃料極より離れ易くなるためと考えられる。

以下本発明を図面にもとづいて更に具体的に説明する。第1図は液体燃料電池の断面図である。図において、1が燃料タンク、2が燃料バルブ、3がアノライต์室である。1より2を通つて供給された燃料はアノライต์室3で燃料極4に接し、アノード反応をする。反応によつて生成したガスは生成ガス出口10より排出される。酸化剤である空気は空気入口7より空気室8へ入り、空気極6上でカソード反応をする。反応した残りの空気は空気出口9より排出される。なお燃料極4と空気極6との間には液体燃料の移動を阻止するためのセパレータ5が設けられている。本発明は上記燃料極4に特に保わるものである。

次に実施例について説明する。

実施例1.

ガス電極の作製においては、三相界面を安定に保持するために、とりわけ結着剤として用いている撥水性合成樹脂の撥水性の低下によるガス電極の濡れを防ぐために多量の結着剤を用いている。一般のガス電極では結着剤の使用量はガス電極物質中の20~50重量%程度であり、場合によつてはそれ以上の量を用いているものもある。しかし、これ以下の量ではガス電極の濡れを防ぐことができず、実用上有効ではない。ところがこのガス電極に適用できない結着剤量の範囲が、まさに液体燃料電池に対して有効であることを見出した点がまさに本発明の要点となつている。すなわち、結着剤量が18%以下の領域が液体燃料電池にとつて好ましい範囲であり、それ以上の領域では性能が低下することが明らかになつた。この現象は上記の三相界面の生成によるガス電極性能の説明と同列に説明できる。つまり、この場合は電解液中に溶け込んだ液体燃料と電極が接する必要がある、そのためにはむしろ撥水性が低い方が好ましいと考えられるからである。結着剤の材料には、

湿式還元法によつて5~20重量%の白金を担持した炭素粉末97~80重量部に対し、平均粒径1 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略す)を3~20重量部を少量の水とともによく混合した。それを炭素繊維ペーパー上に塗布した。なお、そのとき単位面積あたりの白金触媒量はいずれの場合も同一になるようにしてある。この塗布物を250℃、空気雰囲気中で30分間焼成して電極とした。得られた電極は金属基体電極のように端子を取り出すことはできないので、導つて炭素板による電極背面からの集電法によつた。その例を第2図に示す。図において1はアノライต์室枠兼燃料極集電板、2は上記燃料極、3はセパレータであるが、この場合は陽イオン交換膜を用いている。4は空気極であるが、燃料極と同様に作製したものである。ただしPTFE量は25重量%含まれている点異なる。5は空気室枠兼空気極集電板である。この場合、アノライットは図の矢印Aのように溝に沿つて下方より供給される。空気は矢印Bのようにやはり溝

に浴つて供給される。性能の測定には燃料として  $3 \text{ mol/L}$  の硫酸と  $1 \text{ mol/L}$  のメタノールを含むアノライトを用いた。測定温度は  $60^\circ\text{C}$  である。得られた結果をメタノール極の電位として第3図にその一例を示す。第3図は PTFE 量6重量%の場合である。第3図における A, B, C の3点のように  $30, 60, 90 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度での電位を PTFE 量に対してプロットすると第4図のようになる。図において A, B, C はそれぞれ  $90, 60, 30 \text{ mA/cm}^2$  の電位を示す曲線である。図から明らかなように PTFE 含有量が 18% 以上になると電位の上昇が急になつてくるのがわかる。従つて、このメタノール極中の PTFE 量はこれ以上が好ましい。しかし、5% 以下では電極塗布物がもろくなり、電極基体との密着性が悪くなり電気抵抗が大きくなつて、やはり性能が大幅に低下するため有効ではない。従つて、PTFE 量はこれ以上であることが好ましい。また、5~18% の領域での電位の変化がゆるやかなのは、PTFE による撥水性のマイナス因子

と PTFE の結着性による電極基体との接触性が上昇しているプラス因子が抵抗しているためと考えられる。

#### 実施例2

実施例1で用いた白金担持炭素粉末の代りに湿式還元法による白金黒、結着剤として PTFE の代りにテトフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (THC) を用いた。その結果は図4と類似の結果が得られ、結着剤の含有量 6~18% が有効な範囲であつた。但し、18% 以上の領域での性能の低下は PTFE の場合よりやや緩やかであつた。この違いは PTFE と THC の撥水性の差によるものと考えられる。

本発明の効果は高性能液体燃料電池用燃料電極を簡単な工程で作製できることであり、電極の大型化も容易であり、しかもニッケルのような材料を用いていないので酸、アルカリのいずれの電解液を用いるタイプの燃料電池に対しても適用可能である。その上ガス電極の製作工程とほとんど同じであるので設備上も有利である。よつて本発明

の工業的価値は極めて大である。

#### 発明の変形例・応用例

1. 上記実施例では燃料にメタノールを用いたがこの他に、ホルマリン、ギ酸なども用いることができる。
2. 上記実施例では電解液が酸であり、燃料がメタノールであつたが、その代りに電解液をアルカリにし、燃料をヒドラジンとすることも可能である。
3. 上記実施例では結着剤に PTFE あるいは THC を用いているが、この他にポリエチレン、ポリプロピレンなどの場合も請求範囲内の含有量においてすぐれた性能の電極を得ることができ。

#### 図面の簡単な説明

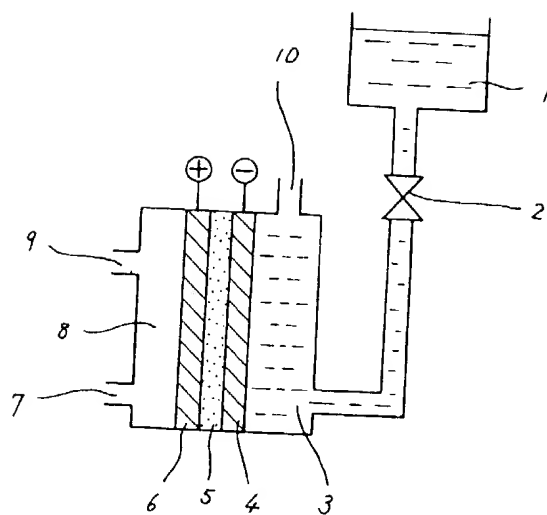
第1図は本発明に係わる液体燃料電池の基本構造図、第2図は本発明に係わる液体燃料電池の構造図、第3図は本発明に係わる液体燃料電池の燃料電極の電流密度-電位特性を示すグラフである。第4図は本発明に係わる液体燃料電池の燃料電極

の結着剤量による性能の変化を示すグラフである。

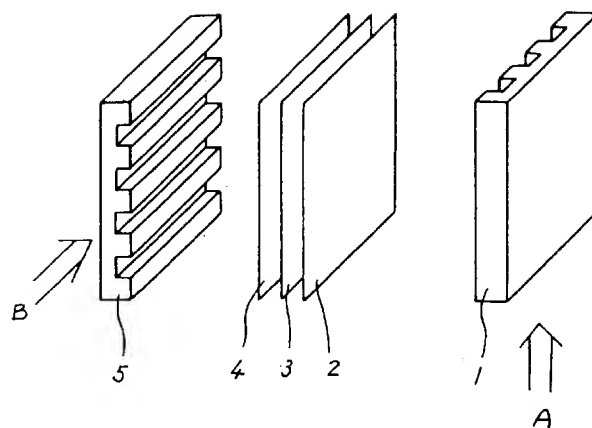
1…アノライト室極、2…燃料電極、3…セパレータ、4…空気極、5…空気室極。

代理人 弁理士 高橋明男

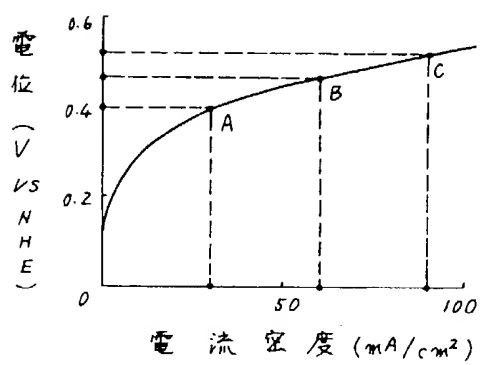
第 1 図



第 2 図

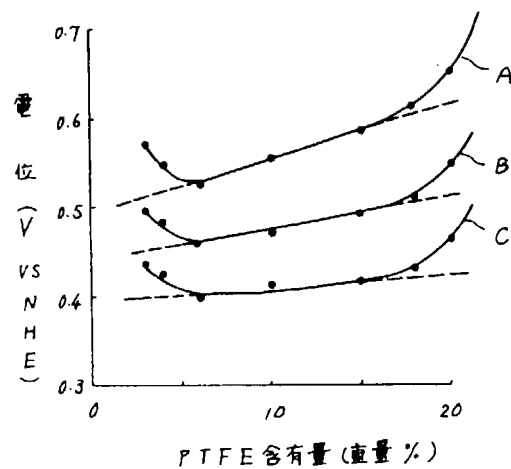


第 3 図



アノライト 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1M CH<sub>3</sub>OH  
測定温度 60°C

第 4 図



アノライト 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1M CH<sub>3</sub>OH  
測定温度 60°C